

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

結合電化學及薄膜微胞法去除含重金屬廢水研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2211-E-032-003-

執行期間：92 年 08 月 01 日至 93 年 07 月 31 日

執行單位：淡江大學水資源及環境工程系

計畫主持人：李奇旺

計畫參與人員：劉傳崑、梁洋銘

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 8 月 26 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

結合電化學及薄膜微胞法去除含重金屬廢水研究

Combining electrolytic and micellar enhanced ultrafiltration (MEUF) processes for metal removal

計畫編號：NSC92-2211-E-032-003-

執行期限：92 年8 月1 日至 93 年7 月31 日

主持人：李奇旺 助理教授 淡江大學水資源及環境工程學系

計畫參與人員：劉傳崑、梁洋銘 研究生 淡江大學水資源及環境工程學系

一、中文摘要

將電化學程序與 MEUF 程序相結合的電化學-薄膜程序可以成功的將金屬從廢水中去除，MEUF 可以有效的截留住金屬於反應槽中，此時再利用電化學法連續地將反應槽內金屬-SDS 錯合物中的金屬回收，以空出鍵結位置以利後續進入反應槽中的金屬所吸附，所以本結合系統包含了連續吸附 (MEUF) 及連續脫附 (電化學) 二程序。而且本結合程序所得到的電流效率較傳統的電化學法高出許多，此外界面活性劑的使用量亦較傳統的 MEUF 來的少，結合程序的金屬去除效率隨著界面活性劑使用量、操作電壓增加而增加。

關鍵字: MEUF、電化學程序、銅去除、界面活性劑

Abstract

A novel hybrid treatment process combining electrolytic process and micellar enhanced ultrafiltration process (MEUF) was proposed for removing metals. While MEUF was employed to retain metals inside the reactor (i.e., adsorption process), the electrolytic plating process freed metal ions from surfactant micelle-metal complexes, achieving the continuous removal of metal inside the reactor (i.e., regeneration process). Subsequently, the metal-free micelles were able to retain more metals entering the reactor afterward. Thus, the proposed hybrid system is operated as a continuous adsorption (by MEUF) and regeneration (by electrolytic plating)

process. Electrolytic current efficiency was higher than the conventional electrolytic process. Meanwhile, the proposed process uses less surfactant than does the conventional MEUF. The metal removal efficiency of the hybrid system increases with increasing in surfactant concentration, electrolytic voltage.

Keyowrd: MEUF, electrolytic process, copper removal, surfactant

二、緣由與目的

像電鍍及印刷電路板廠所產生的溶解性金屬廢液(如銅、鋅、鉛等)因具毒性，所以被環保署嚴格規定其排放濃度，利用傳統電化學或加入苛性鈉(或石灰)沉澱的技術已無法將金屬降至排放標準，而離子交換法、活性碳吸附法及薄膜(RO)等技術雖可以有效的去除金屬，但其成本過高。

薄膜微胞法 (MEUF) 是近期所發展出的技術【1-9】，MEUF 可有效的去除廢水中的有機物及金屬離子，其原理為當界面活性劑濃度大於其臨界微胞濃度(簡稱 CMC)時，會形成一球狀的聚集體(稱之於微胞)，藉由微胞外圍所帶的負電荷吸引廢水中的金屬離子，此所形成的金屬-微胞錯合物可以有效的被 UF 所截留，因此金屬可被去除【1,6,7,10-12】，其去除效率則定義成為：

$$R(\%) = (1 - C_p / C_i) \times 100$$

其中 C_p 及 C_i 分別代表金屬滲出液及起始濃度。

MEUF 主要受到界面活性劑與金屬的比值(稱之 S/M 比)、pH 值、離子強度及薄膜的性質(如薄膜穿透壓力、操作流速及薄膜孔隙大小等)所影響。

然而 MEUF 所濃縮的廢液含有高濃度的金屬及界面活性劑，這些則是需進一步處理；本研究團隊先前的研究，已成功地利用電化學法回收濃縮液中的金屬及界面活性劑，其影響因子為操作電壓、操作時間、S/M 比及 pH 值等【13】。

因此我們研究構想為利用電化學與 MEUF 結合為一體來連續處理廢水中的金屬及回收界面活性劑，因為 MEUF 可以有效的將金屬截留於系統中，再配合電化學法將金屬-微胞錯合物中的金屬回收，在這不斷的吸附(MEUF)及不斷回收(電化學法)下，金屬的去除並不會受到停留時間的影響，所以可以長時間的操作；也因為電化學法不斷的將金屬-微胞錯合物中的金屬回收，微胞可吸附金屬的鍵結位置因此被不斷地釋放出，所以可以降低界面活性劑的使用量，故本結合系統具有下列幾項優點：(1) 高電流效率 (2) 占地面積小 (3) 節省界面活性劑的使用量。在本研究中即要深入的探討本結合程序與其它程序對於去除金屬效率間的差異、pH 值、進料界面活性劑 SDS 的濃度、電流密度及水力停留時間的影響。

三、研究方法

本研究所有的藥劑皆為試藥級，陰離子界面活性劑 SDS 購於 ACROS 純度為 99%，SDS 的 CMC 由導電度法測定其值為 8.27mM，本研究採用的金屬廢水由 CuSO₄ 所配置而成，而溶液的 pH 及導電度分別由 0.1N HCl/NaOH 及 NaCl 調配。

本研究是採取連續式進行，實驗設備如圖 1 所示，反應槽由 6cm×5cm×5cm 的壓克力製成，有效體積為 120cm³，本實驗所採用的陰陽極分為銅片及不銹鋼片，其尺寸皆為 2.1cm×3cm，有效表面積皆為 12.5cm²，電流供應器為 GPS-3030D，另外為了增加質傳效果在反應槽下方加設置了一組磁石攪拌器，以 500rpm 的方式攪拌。在實驗開始前，先將 17mM 的 SDS 置入反應槽中，利用三向閥及蠕動泵分別將銅原水及 SDS 溶液從儲存槽中抽取注入反應槽中，其泵抽取時間分別為 20 及 10 秒，所以配置銅原水及 SDS 儲備液時則分別需為其預試

驗濃度的 3/2 及 3 倍。

本實驗採用的 UF 膜其截留分子量為 10KDa，有效表面積為 0.065m²，薄膜特性如下表 1，薄膜操作模式則採取定流量的模式(4.62-13.85L/m²-hr)，而且掃流速度為 1.1m/s；一小時為一個循環，其中包含了操作時間為 59 分 30 秒，逆流(backwashing)及沖洗(backflushing)各為 15 秒，薄膜回收率亦需介於 95±1%；透過壓力閥連接至電腦來連續監測壓力變化以了解薄膜阻塞程度，當結束一個試驗時(通常為 24 小時)，則需利用 DI 反沖洗薄膜 20 分鐘，接著再以固定壓力於 1.03bar 下，利用 2mM 的 EDTA 溶液清洗薄膜，最後再以 DI 沖洗，使之回復至先前的通量；在操作期間中滲流出的溶液藉由蠕動泵及自動採樣器於固定時間內採取所需的水樣，之後再分別利用 AA(Hitachi Z6100)及用甲烯藍法(5540C)【14】測定銅及 SDS 的濃度。

表 1 薄膜特性

Manufacture	A/G technology, MA USA.
Material	Polysulfone
Membrane type	UF, Inside-out configuration
MWCO	10 KDa
Effective surface area	0.065m ² (0.7ft ²)
Operation pH	2-13
Maximum pressure	4.48 bars (65 psi) (10~25°C) 3.45 bars (50 psi) (25~80°C)

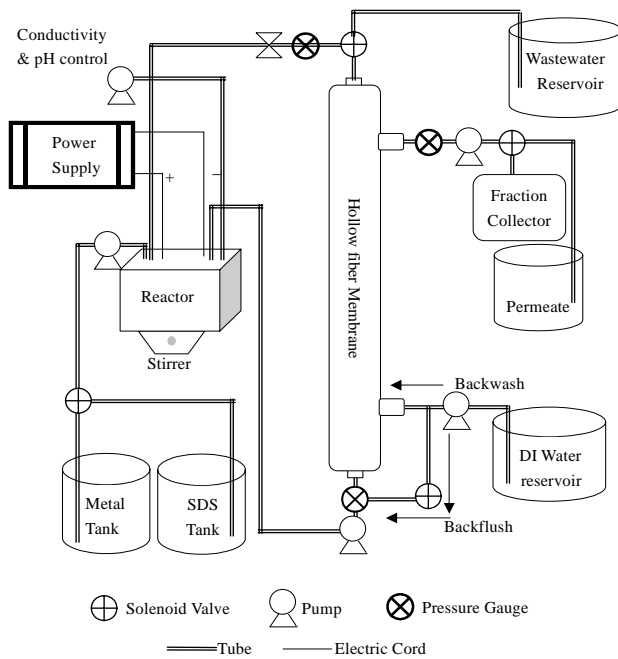


圖 1 實驗設備圖

四、結果與討論

1、比較不同程序對於銅離子的去除

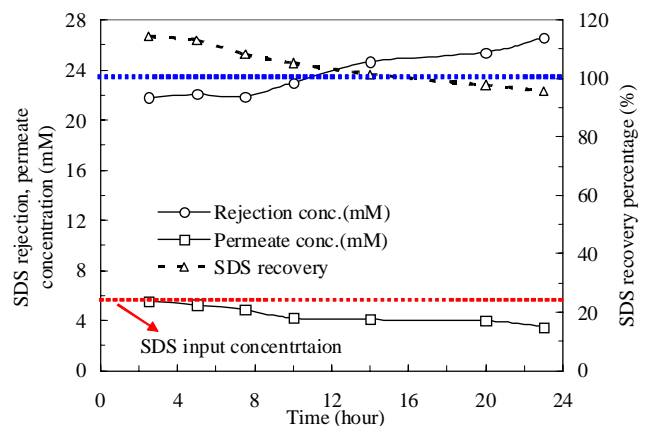
本研究團隊欲了解本結合程序與其它程序如薄膜、電化學-薄膜及 MEUF 於 pH=6 且銅離子濃度為 0.21mM 下對於銅去除的優缺點，結果如表 2 所示，當單獨只有薄膜時，只有 28% 的去除率，而增加電化學程序於薄膜系統中且電流密度為 30A/m^2 時，則去除率提高至 44.5%，另外 MEUF 程序對於溶液中含 SDS 5.56 及 8.5mM 下，其去除效率分別為 66.4 及 95.8%，在此發現溶液中含 8.5mM 的 SDS 其去除效率高於 5.56mM，這是因為 SDS 為 8.5mM 時已符合 MEUF 操作的二大要素，一為 S/M 比大於等於 5，另外 SDS 濃度需大於等於其 CMC 值，換言之需大於 8.27mM [1,11]。

當 SDS 濃度為 5.56mM 時去除效率效差的原因，本研究團隊推測其可能原因有二，其一為當 SDS 濃度為 5.56mM 時，低於臨界微胞濃度，因此無法形成微胞而滯留於系統內，另外一個可能則為微胞有形成，但可鍵結位子已飽和，所以去除效果不彰；另外本結合系統採取 SDS 濃度為 5.56mM 且電流密度為 30A/m^2 時，可以將銅去除率提升至 90%，換句話說本結合系統具有效果佳的銅去除

率，而且可以有效的降低 SDS 的使用量。

降低 SDS 的使用量可以降低滲出液中 SDS 的濃度【1】，換句話說濃度低於 CMC 未形成微胞的 SDS 會隨著滲出液流出，而本反應槽起始 SDS 濃度為 17mM，遠高於 CMC 值，因此只要我們添加至反應槽中的 SDS 濃度大於或等於滲流出去的 SDS 濃度，本結合程序則可有成效；如圖 2 所示，滲流出去 SDS 的濃度低於添加的濃度，而且系統中 SDS 的濃度亦隨著時間增加而增加(遠大於 CMC)，所以 SDS 滲出問題已可解決；另外 MEUF 程序中 SDS 為 5.56mM 時，因為微胞飽和而對於銅去除效果不佳的情形，可以適時的利用電化學法來回收銅，進而釋放出微胞鍵結位置，因此電化學在本結合系統中扮演重要的角色；此外考慮逆洗及沖洗二個步驟中被沖出系統外的 SDS，本結合程序 SDS 的平均回收率約為 $105 \pm 7.2\%$ 。

本結合程序的優點如上述所提，接著本研究團隊則針對此結合程序分別深入探討各種操作參數，如電流密度、進流 SDS 濃度、pH 值及水力停留時間的影響。



圖

2 滲出液及滯留於反應槽中 SDS 濃度隨時間變化的關係圖

表 2 比較各種程序對銅之去除

Process	Membrane only	Electrolysis*	MEUF (5.56 mM)	MEUF (8.5 mM)	Integrated process
Average copper removal (%)	28.0	44.5	64.4	95.8	90.4

*Both electrolysis-only and integrated processes have applied current density of 30 A/m².

2、電流密度的影響

在這個章節中針對不同電流密度對於本結合程序的影響做一深入的探討，操作參數為電流密度介於 20-100A/m² 之間、銅及 SDS 濃度分別為 0.21 及 5.56mM、pH 固定在 6；如圖 3 所示，銅去除率隨著電流密度增加而增加，當電流密度高於 60 A/m² 時，去除率大約為 96%，電流密度再向上增加至 100 A/m² 時則無太大的增加，然而對於電流密度為 20 A/m² 時，去除率由開始的 95%，於 7 小時後降低約至 70%，這可能是因為原先在反應槽中 17mM 的 SDS 所形成的微胞，其可鍵結位置在 7 小時內已被銅所佔滿了，此時系統仍可穩定的維持約 70% 左右的去除率，這是因為電化學回收銅及進流的銅離子達到平衡的原故。

接著比較結合程序及電化學-薄膜程序於不同電流密度下對於銅去除率及電流效率的影響，電流效率(CE)定義如下：

$$CE(\%) = (\text{實際銅去除的量} / \text{理論銅去除的量}) \times 100$$

由圖 4 中發現無論是結合程序或電化學-薄膜程序皆為隨著電流密度增加而電流效率降低，而去除率增加；在此試驗中結合程序的去除率介於 70-96% 之間，而相對於電化學-薄膜而言去除率則介於 14-24% 之間，在相同的情況下，結合程序的電流效率介於 9-36% 之間，而電化學-薄膜程序則介於 2-7% 之間，由此可看出無論在什麼情況下，結合程序皆優於電化學-薄膜程序，由這個結果可推論添加 SDS 的確可以有效的將銅離子濃縮於系統中，提高了銅濃度即可增加銅的去除率及電流效

率。

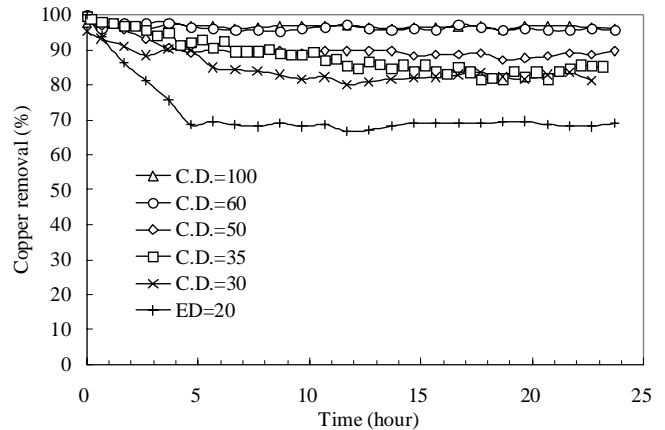


圖 3 銅去除率於不同操作電壓下隨時間的關係圖

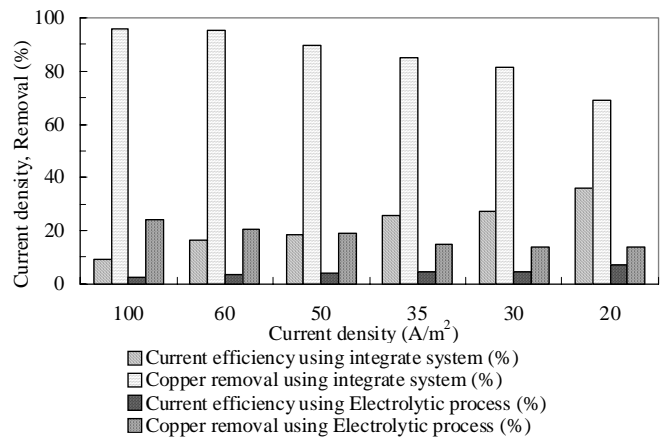


圖 4 比較結合系統與電化學法對於銅去除率及電流效率的關係圖，操作時間為 23 小時

3、界面活性劑的影響

先前提及 MEUF 程序需符合二個重要參數，即 SDS/Cu 需大於等於 5，SDS 濃度大於等於 CMC，因此在本章節即針對 SDS 濃度對結合程序的影響作一探討，操作參數為銅 0.21mM (台灣電鍍業所排放廢水中銅濃度的中間值，取至 Eco-Technology Development Center 調查報告)，因為銅濃度低所以並不用考慮到 SDS/Cu 比例的問題，然而在本試驗所採取進流 SDS 的濃度皆低於其 CMC；換句話說，在實驗開始前所放置反應槽中 17mM 的 SDS，只要進流的 SDS 濃度大於或等於滲流出 SDS 的濃

度，則代表本結合程序反應槽中 SDS 濃度一定可維持在 CMC 值以上。

由圖 5 可看出銅去除率及電流效率皆隨著進流 SDS 的濃度增加而增加，當進流 SDS 的濃度高於 5.56mM 時，去除率及電流效率即不再增加，此時銅去除率及電流效率分別為 90 及 20%。

另外可以發現當進流 SDS 的濃度為 2.83mM 時，其去除率約為 47%，這與表 2 中的電化學-薄膜程序的 44.5% 相差不多，這表示了進流的 SDS 濃度不足以形成微胞而全部隨著滲液流出，雖然我們沒有量測此時滲液中 SDS 的濃度，但是由圖 2 所顯示出的平均 SDS 滲出液濃度約為 4.5mM，所以我們更加確信 SDS 進流濃度為 2.83mM 時，可能全部隨滲出液流出。

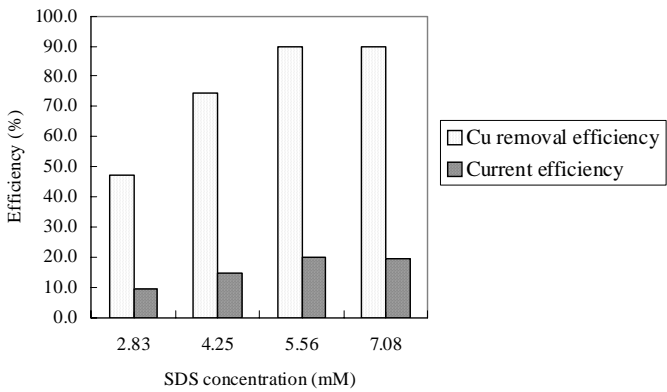


圖 5 SDS 進料濃度的影響，操作時間為 23 小時

4、 pH 值的影響

接著本研究團隊探討 pH 值對結合程序的影響，此時操作參數為固定進流 SDS 及銅濃度分別為 5.56mM 及 0.21mM、電流密度為 30A/m²，雖然導電度會影響電化學的效率【13】，但是 pH=3~6 之間其導電度並不會相差太多，因此在此試驗中導電度並無調整，試驗結果如表 3 所示，其中可發現去除率及電流效率隨著 pH 增加，去除率及電流效率由 pH=3 時的 36 及 12% 提升至 pH=6 時的 90 及 30%，這結果趨勢與 Ahmadi et al.,【9】及 Liu【15】所提出的 MEUF 對於金屬去除效率的結果相似，這

是因為在低 pH 值的情況下，金屬鍵結界面活性劑的能力較差的原故，Ahmadi et al.,【9】甚至認為 MEUF 不適合處理強酸性的廢水；從我們的研究中發現(如表 3)，當 pH 從 4 降低至 3 時，銅去除率急速的從 78% 下降至 36%，這推測是因為 pH 降低時，氫離子與銅離子相互競爭 SDS 鍵結位置所致。

表 3 pH 值對銅去除的影響，操作時間為 23 小時

pH	6	5	4	3
Cu removal efficiency (%)	90.4	82.3	78	36.1
Current efficiency (%)	30.49	29.18	27.80	12.17

五、 結論

將電化學程序與 MEUF 程序相結合的電化學-薄膜程序可以成功的將金屬從廢水中去除，MEUF 可以有效的截留住金屬於反應槽中，此時再利用電化學法連續地將反應槽內金屬-SDS 錯合物中的金屬回收，以空出鍵結位置以利後續進入反應槽中的金屬所吸附。

在比較結合程序、薄膜、電化學-薄膜及 MEUF 等不同程序下對於銅去除率的結果中發現，相較於其它處理程序，結合程序可以在較少 SDS 使用量及較短的水力停留時間下得到較佳的銅去除效率；在比較電化學-薄膜及結合程序的結果中發現，結合程序可以得到較佳的去除率及電流效率，這表示 SDS 的確可以有效的截留住銅離子於反應槽中而且可以促進得到較高的銅去除率及電流效率。

銅去除率隨著電流密度、SDS 使用量、pH 值增加而增加，因此只要給予適當的參數即可連續且快速的處理金屬銅廢液。

六、 計畫結果自評

過去一年的研究成果相當豐富，已經撰寫成期刊論文，投稿國外期刊。目前，一篇已經為 Chemosphere 接受 (Article in Press, Corrected Proof)，另一篇已經為 Desalination 期刊接受(In press)，另一篇則於 Separation and Purification Technology 審稿中。

七、 參考文獻

- [1] C.-K. Liu, C.-W. Li, and C.-Y. Lin, Chemosphere (In press), (2004).
- [2] K. Baek, B.-K. Kim, and J.-W. Yang, Desalination, 156 (2003) 137.
- [3] J. Kim, C. Kim, D. Kim, S. Kim, S. Park, M. Lee, and J. Lim, Sep. Sci. Technol., 38 (2003) 1791.
- [4] K. Baek, H.-H. Lee, and J.-W. Yang, Desalination, 158 (2003) 157.
- [5] L. Yurlova, A. Kryvoruchko, and B.Kornilovich, Desalination, 144(2002) 255.
- [6] C.-C. Tung, Y.-M. Yang, C.-H. Chang, and J.-R. Maa, Waste Management, 22 (2002) 695.
- [7] S. Ahmadi, L.K. Tseng, B. Batchelor, and S.S. Koseoglu, Sep. Sci. Technol., 29 (1994) 2435.
- [8] J.F. Scamehorn, S.D. Christian, D.A. El-Sayed, H. Uchiyama, and S.S. Younis, Sep. Sci. Technol., 29 (1994) 809.
- [9] S. Ahmadi, Y.C. Huang, and B. Batchelor, J. Environ. Eng., 121 (1995) 645.
- [10] L. Gzara and M. Dhahbi, Desalination, 137 (2001) 241.
- [11] Y.C. Huang, B. Batchelor, and S.S. Koseoglu, Hazard. Waste Hazard. Mater., 11 (1994) 385.
- [12] Y.C. Huang, B. Batchelor, and S.S. Koseoglu, Sep. Sci. Technol., 29 (1994) 1979.
- [13] C.-K. Liu and C.-W. Li, Desalination, 169 (2004)??
- [14] APAH, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, AWWA, and WPCF, Washington, DC, 1998.
- [15] C.-Y. Lin, Master thesis, Department of Water Resources and Environmental Engineering, TamKang University, 2003

附件：封面格式

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

[illegible]

計畫類別：☒個別型計畫 ☐整合型計畫

計畫編號：NSC92-2211-E-032-003-

執行期間：92 年 8 月 1 日 至 93 年 7 月 31 日

計畫主持人：李奇旺 助理教授

計畫參與人員：劉傳崑、梁洋銘 研究生

本成果報告包括以下應繳交之附件：

☐赴國外出差或研習心得報告一份☐赴大陸地區出差或研習心得報告一份

☐出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

☐ 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：淡江大學水資源及環境工程學系

中 華 民 國 93 年 8 月 26 日